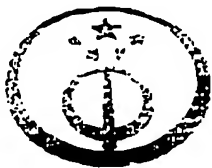


公开号 CN 1070061A



(21) 申請号 92109135.4

(51) In_{Ga}

H01B 3 / 44

[43] 公开日 1993 年 3 月 17 日

[22]申请日 92.8.6

[30] 优先级

[32]91.8.23 [33]JP (31)212129 / 91

[32]91.10.1 [33]US [31]07 / 769.281

[71] 申請人 日立電綫株式會社

地址 日本东京

共同申請人 內斯泰石油公司

[72]发明人 山本康彰

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
 代理人 刘国平

C08L 23 / 04 C08K 5 / 17

说明书页数: 13 附图页数: 1

[54]发明名称 非卤化阻燃树脂组合物及包以此物的电线和电缆

[57]摘要

用于电线、电缆绝缘及隔热之阻燃树脂组合物，具有加强的耐油性及优良的加工特性，且含有(a) 100份(重量)的聚烯烃聚合物，(b) 50至200份(重量)的金属氢氧化物或水合金属盐，(c) 3至20份(重量)基本聚烯烃系聚合物或与含有乙烯基物接枝或共聚的低聚物，且该基本聚烯烃系聚合物(c)有异于聚烯烃聚合物(a)，及(d) 1至10份(重量)的聚硅氧烷化合物。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1、用于电线、电缆的绝缘及隔热的阻燃树脂组合物，该树脂组合物具有加强的耐油性及优良的加工特性，含有(a) 100份(重量)的聚烯烃聚合物，(b) 50至200份(重量)的金属氢氧化物或水合金属盐，(c) 3至20份(重量)聚烯烃系聚合物或与含有乙烯样品接枝或共聚的低聚物，且该聚烯烃(c)有异于聚烯烃(a)，和(d) 1至10份(重量)的聚硅氧烷。

2、根据权利要求1的阻燃树脂组合物，其中所述的聚烯烃(a)为一乙烯共聚物，该共聚物的含量为5%至30%(重量)。

3、根据权利要求2的阻燃树脂组合物，其中所使用的金属氢氧化物为氢氧化镁，其用量为60-120份(重量)。

4、根据权利要求3的阻燃树脂组合物，其中所述的聚烯烃聚合物或与含乙烯物接枝或共聚的低聚物为聚乙烯或乙烯共聚物，该共聚物与马来酐接枝或共聚，其用量为7至15份(重量)，而马来酐的含量是0.1至5%(重量)。

5、根据权利要求4的阻燃树脂组合物，其中所述的聚硅氧烷为聚(二甲基硅氧烷)，且其含量为3至7份(重量)。

6、根据权利要求1的阻燃树脂组合物，该组合物含有至少0.2份(重量)胺化合物。

7、根据权利要求1的阻燃树脂组合物是交联的树脂组合物。

8、用权利要求1的阻燃树脂组合物制得的电线或电缆。

非卤化阻燃树脂组合物及包以此物的电线和电缆

本发明涉及一种在燃烧时不产生有毒或腐蚀性气体的阻燃电气绝缘化合物，此类化合物特别适于电线及电缆的绝缘或隔热。

高层建筑物，发电站，各种企业工场，交通系统如地下铁道或船舶，都特别易于发生火灾危险。在上述环境中，由于人员众多而脱险出口有限，当火灾发生时，可能引起很大的人员伤亡。再者，若有大量烟雾产生而出口及脱险通路被阻塞时，可能引起人员死亡，而在没有烟雾产生的条件下，人员则可以急速撤出，此类死亡则可得以避免。

更进一步，特别是在导管系统内，火焰能顺着电线或电缆蔓延，大火或燃烧物所产生的烟雾或有害的气体燃烧物也能经由如通风系统或地下通道，被输送到远离火灾地点的地区而引起健康损害。

腐蚀会明显地对设备产生严重损害。例如，电话交换机失火，腐蚀会使警报器或控制系统失灵而不能及时与急救部门进行联络，进而导致失火地点以外的人员的死亡。

因此，希望有能自动灭火且不产生有毒或有腐蚀性的气体，或大量烟雾的电线或电缆的绝缘及隔热物质，再者若电线或电缆是装设在隔离且潮湿的环境中，特别是运输系统及船舶，也会发生霉菌的侵害。

美国专利4,871,787描述了一些不产生毒气或侵蚀性气体且具有抗霉菌性的树脂组合物。

此类树脂组合物的普遍性的缺点是，由于聚合物中加入了大量的金属氢氧化物，较之不加入金属氢氧化物的基本聚

的物质接枝或共聚的聚烯烃聚合物与聚硅氧烷物质之间表现出新型的协同作用，从而增进其阻燃性，进而可使其具有所期待的特性。当该树脂组合物是热塑性材料或是经交联作用而形成热固性材料时，可产生此类协同作用。

本发明的树脂组合物特别适用于电线或电缆的绝缘及隔热，也适用于其组合。

附图简要说明：

图1所示是本说明书中的实施例及比较实施例的表观粘度对剪切速率的关系。

可使用的聚烯烃（聚合物1）是聚乙烯，乙烯和 α -烯烃如丙烯、丁烯、己烯、辛烯或4-甲基-戊烯-1的共聚物，聚丙烯，乙烯-丙烯弹性体，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，乙烯-丙烯酸乙酯共聚物，乙烯-丙烯酸丁酯共聚物，乙烯-乙烯基硅烷共聚物，以及上述物质的三元共聚物。经由物理混合或反应产生的掺合物也可以使用。聚合物1的熔体指数，根据ASTM方法D1238在摄氏190度测量，应在0.05至100分克/分范围内，较理想的是在大约0.1至20分克/分，最理想的是，在0.5至5分克/分。

若所使用的聚合物1是乙烯的共聚物或三元共聚物时，共聚单体（即乙烯之外的单体）的含量以作为聚合物1的共聚物或三元共聚物的总重量计，为5%至30%。但，若考虑热畸变及机械强度等因素，则该共聚单体的较优选的含量为5%至20%（重量）。

聚合物1不同于聚合物2，可以作为阻燃添加物的载体，在本发明的树脂组合物中，与含聚硅氧烷结合的聚合物2比不与聚硅氧烷结合的基本聚合物显示出更好的阻燃性能。含有聚合物2的树脂组合物也比相同的树脂组合物但不含有聚合物2

时具有较好的阻燃性。

聚合物1不能用聚合物2取代，因为张力会因此降低致使所得的组合物失去其实际效用。

接枝聚合物比共聚物更适用做为聚合物2。

聚合物1使本发明的树脂组合物具有物理强度，例如，优良的延伸张力及肖氏硬度(Shore Hardness)。因此使本发明的树脂组合物不但显示出与现有产品相同或更优良的延伸张力及肖氏硬度，而且此树脂组合物具有与现有聚烯烃系树脂组合物相同或更好的阻燃性，其加工性能比现有技术中相应的聚烯烃系树脂组合物更为优良，即该树脂组合物表现出与典型的聚氯乙烯系组合物相同的易加工性，因此该树脂组合物性能在低挤出压力及正常挤压速度下挤出。

用来与含乙烯物接枝或共聚合得到聚合物2的基本聚合物或低聚物(低聚物是分子量非常低的聚合物)可以是任何的聚烯烃，共聚物，三元共聚物，或上述所列聚合物1的掺合物或混合物。含乙烯基物质的实例可以是乙烯羟基羧酸，乙烯羧酸，乙烯羟基二羧酸、乙烯二羧酸及其酯和酐。可预期的是，上述含有12或更多个碳(总碳数)的酸，在本发明中应有潜在的用途。酯基部分含有1至4个碳原子的酯化合物，例如丙烯酸甲酯至丙烯酸丁酯，也可预期有潜在的用途。

乙烯羧酸以及乙烯羟基羧酸的特例分别为丙烯酸及羟基丙烯酸。乙烯二羧酸的特例是富马酸及马来酸，优选的酐是马来酐。

生产聚合物2时，在基本聚合物上接枝或共聚合的含乙烯物的用量以基本聚合物的重量计，为0.1至20%，优选是0.1至5%。此含量范围特别适合于优选的含乙烯物，马来酐，特别适用于当马来酐接枝于或与聚乙烯或聚乙烯共聚物共聚合

时，这是本发明的一个最优选实施例。

聚合物2的用量以每100份（重量）的聚合物1计，为3—20份（重量），特别优选的是7至15份（重量）。

当然，此范围特别适用于上述本发明的最优选实施例，即，0.1至20%（重量），优选是0.1至5%（重量）的马来酐接枝或共聚合于聚乙烯或聚乙烯共聚物上。

聚合物2对聚合物1的改性，改善了所得树脂组合物内金属氢氧化物与聚合物1的可混合性，进而改善了其性能，特别是其张力性质。

按照本发明，以100份（重量）的聚合物1计，使用了1至10份（重量）聚硅氧烷，优选是3—7份（重量）。

有用的含聚硅氧烷的物质可以下列结构式表示：



即，有机多分子硅醚，依据R1，R2的性质及其分子量，该有机多分子硅醚可以是液体，树胶，或弹性固体。下列ASTM聚硅氧烷分类法可应用于本发明：

MQ：聚甲基硅氧烷

VMQ：聚甲基乙烯基硅氧烷

PMQ：聚甲基苯基硅氧烷

PVMQ：聚甲基苯基乙烯基硅氧烷

所有此类聚硅氧烷物质可应用于本发明，优选的是该聚硅氧烷为液体或树胶；而最优选的是树胶，也即是胶粘性物质。最优选的聚硅氧烷物质为聚二甲基硅氧烷，其用量以100份（重量）的聚合物1计，为1—10份（重量），优选是3至7份（重量），该聚二甲基硅氧烷是含有6—15个硅氧烷重复单元的环状聚二甲基硅氧烷。

本发明的组合物还进一步含有50至200份（重量）的金属

氢氧化物或水合金属盐。

适用于本发明的金属氢氧化物或水合金属盐的平均粒径为0.1—30微米，优选是0.5—15微米。

若金属氢氧化物或水合金属盐的表面曾经以适当的化合物如脂肪酸、硅烷化合物或钛酸酯化合物处理过，则其可充分均匀地分散于所使用的聚合物中而得到具有改良的加工性的组合物而可采用挤压成型。该金属氢氧化物及水合金属盐的特例包括氢氧化铝，氢氧化镁，碱式碳酸镁（典型的水合金属盐），氢氧化钙或水合滑石块。

以每100份（重量）的聚合物1计，该金属氢氧化物或水合金属盐的加入量应在50—200份（重量）之间，优选的是在60—120份（重量）之间。若该加入量低于50份（重量），则所期待的阻燃性质将无法达到。若该加入量超过200份（重量），则会导致挤压加工性及机械强度的降低。上述使用量范围特别适用于含氢氧化镁树脂组合物。

典型表面处理剂包括酯肪酸盐，如硬脂酸钠，脂肪酸，如油酸，乙烯硅烷，如乙烯三乙氧基甲硅烷，以及常用的钛酸盐。表面处理是采用常规方法，使用常规量的表面处理剂进行的，如以金属氧化物或水合金属盐的重量计，其加入量为0.1%。

用于本发明的最优选的此类物质是氢氧化镁，其次为氢氧化铝，再其次为氢氧化钙。氢氧化镁因具有较高的分解温度（大约摄氏350度），所以较之氢氧化铝能适应高挤压温度，因氢氧化铝的分解温度为大约摄氏220度。氢氧化钙相对地可溶于水，因之在潮湿情况下可能发生问题。上述物质的混合物当然也可使用。

本发明中可任选地加入的胺化合物是氨（ NH_3 ）中至少有

一氢原子被碳氢基(R)取代的化合物,有三种胺化合物存在,即 RNH_2 、 R_2NH 及 R_3N 。本发明者用实验(美国专利4,871,787)证明,加入一种胺化合物可以增加抗霉菌性。可应用于本发明的胺化合物的特例包括:双(苯基-亚丙基(4,4'-二苯胺;N-异丙基-N'-苯基-对-苯二胺;2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉的聚合物;2,5-二特丁基氢醌;2-巯基苯并咪唑及2-巯基甲基苯并咪唑。最优选的是巯基苯并咪唑及2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉的聚合物。

以100份(重量)的聚烯烃计,可任选加入的胺的量应不少于0.2份(重量)。若加入量少于0.2份(重量),则无法起到抗霉菌作用。但其加入量没有特别上限,20份(重量)可用以做为一种指标。

除上述主要成分及可任选加入的胺之外,该组合物也可任选地加入炭黑,润滑剂,加工助剂,抗氧化剂,软化剂及分散剂。所有这些物质都是本领域常用的物质。

本发明的树脂组合物可以是可交联的,也可以是不可交联的。若该树脂组合物是可交联的,则有机过氧化物,典型的如双枯基过氧化物及3-双(特丁基过氧异丙基)-苯用做固化剂是有利的,例如以每100份(重量)聚合物1计,其加入量为1-4份(重量)。此类固化剂可与其他固化助剂如硫、双异丁烯酸乙烯酯,邻苯二甲酸二烯丙基酯及对醌二肟等结合使用。该组合物的交联可由电子束照射来完成。在此情形下,一般都是加入常规量的反应性单体如三羟甲基丙烷异丁烯酸酯或三烯异氰酸酯等做为固化剂助剂,通常,交联后的树脂组合物的凝胶含量(苯烷抽出法)至少为70%。

下述实例及比较例用来进一步解释,但并不是限制本发

明。

在实例中：

聚合物1为乙烯和丙烯酸乙酯的共聚物，其熔体指数为0.5分克/分，以聚合物的总重量计，丙烯酸乙酯的含量为15%。

聚合物2为线性、低密度聚乙烯，其密度为0.915克/立方厘米，熔体指数为30分克/分，并与1%的马来酐（以聚合物2的总重量计）接枝。

聚硅氧烷为一含有6-15个硅氧烷重复单元的环状二甲基硅氧烷胶其分子量大约是1,000，在摄氏25度时所测得的粘度为 1×10^6 厘泊。

杀菌剂为2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢喹啉的聚合物。

抗氧化剂为4, 4'-二硫双-(6-特丁基-3-甲基-酚)。

金属氢氧化物为粒径为1微米的氢氧化镁，其表面用0.1%（以氢氧化镁的重量计）的硬脂酸钠处理过或涂覆。

碳黑为粒径为30-35微米，BET (Becquerel-Emmett-Teller) 表面积为75平方米/克的炉黑。

加工助剂为硬脂酸。

交联剂为双枯基过氧化物。

非交联性组合物在6英寸轧制机中于摄氏170度混合，类似的交联性组合物则在摄氏120度混合。

全部组合物的评价用瓷板样品是将组合物在轧制机内、在摄氏170度以热压制成。

该树脂组合物的阻燃性为以限氧指数法 (LOI) 评价。该指数是确定材料的阻燃性标准的一个被广泛接受的指标。

经ASTM D2863所测定的LOI被定义为：当某树脂组合

物被置于一氮气环境中时，欲使此试验品得以燃烧所需加于此氮气中的氧气百分比。

因空气中含有21%的氧气，故若一树脂组合物在空气中燃烧，则该试品之LOI为21。明显地，此树脂组合物不具阻燃性。

因此，为使某一树脂组合燃烧而于前述气体环境中加入21%以上的氧气时，则超过21%的氧就是该树脂组合物的阻燃性的一个指标。

下面表1所列为实例1及2以及比较例1至3的组成和它们的LOI值。

比较例1是美国专利4,871,787号所述的典型树脂组合物。

比较例2是比较例1中加入10份(重量)聚合物2而得。

比较例3是比较例1中加入5份(重量)聚硅氧烷而得。比较例3的LOI值较之比较例1的LOI值高9.9单位。

实例1系比较例1的组合物中加入了聚合物2及聚硅氧烷。根据比较例1及2所测得的LOI值，实施例1组合物的期望LOI数值应较比较例1之LOI高8单位左右。

实际上，实例1之LOI较比较例1之LOI值高14.1单位。

实例2系实例1经双枯基过氧化物交联而得，其阻燃性质与实例1相同。

因此，加入聚合物2及聚硅氧烷，对含金属氢氧化物的树脂组合物之阻燃性，会产生新型的，出乎意料的协同作用。

表1: 树脂组合物

化合物 成分	比较例1 份(重量)	比较例2 份(重量)	比较例3 份(重量)	实例1 份(重量)	实例2 份(重量)
聚合物1	100	100	100	100	100
金属氢氧化物	80	80	80	80	80
聚合物2	—	10	—	10	10
碳黑	10	10	10	10	10
聚硅氧烷	—	—	5	5	5
杀菌剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧化剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加工助剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
交联剂	—	—	—	—	—
LOI(%)	29.3—30.2	27.5—29.0	39.1—40.3	43.3—44.5	43.2—44.4
LOI增加额	—	1.5	9.9	14.1	14.0

下面出现的比较例4至6是本发明背景中所叙述, 目前商业上广泛应用于电线电缆的基于聚烯烃的含金属氢氧化物的组合物。比较例6中, 以双枯基氧交联。

由此类物质的密度可简便地算出其金属氢氧化物的含量为150—200份(重量)与此相比较, 实例1中只含有80份(重量)金属氢氧化物。

欲使前述实例1的协同作用成为事实且达到本发明的目的, 实例1在与比较例4及5比较下, 或实例2在与比较例5比较下, 须具下列性质:

至少有相同的LOI值；
 有可比的撕裂强度及硬度计所测硬度；
 至少一倍的延伸张力；以及老化后，维持可比的延伸张力。如下面表2及表3所示，这些要求皆得以满足。

表2 热塑性树脂组合物的性质

树脂组合物的性质	实例1	比较例4	比较5
密度，摄氏20度， ASTM D1505	1.27	1.50	1.57
限氧指数 (LOI) ASTM D2863	44	41	38
延伸张力 (%). ASTM D638	503	190	127
摄氏100度老化7日后， 延伸张力维持率 (%)	85	72	70
扯裂强度 (磅 / 寸). ASTM D470	60	53	29
硬度计所测硬度 (萧氏A)	95	95	95

表3 交联树脂组合物的性质

树脂组合物的性质	实例2	比较例6
密度，摄氏20度， ASTM D1505	1.27	1.52
限氧指数 (LOI). ASTM D2863	43	40

延伸张力(%)，ASTM D638	450	200
摄氏100度老化7日后，	60	45
延伸张力维持率(%)		

本发明的进一步目的是提供一有加强耐油性的物质。下面表4显示出实例1的组合物具有优异的耐油性(其中TS是张力强度, TE是延伸张力)。

表4. 树脂组合物的耐油性

性质	比较例 1	实例 1	比较例 4	比较例 5
70°C, 18小时				
流体阻力:	87/96	97/100	78/137	78/127
TS维持率% / TE维持率%				
ASTM#2油				
70°C, 24小时				
流体阻力:				
TS维持率% TS维持				
水力流体 5606	80/90	70/107	58/142	48/134
水力流体 17672	70/90	90/110	84/100	75/104
柴油 16584	41/93	84/103	41/156	39/170
润滑油 24467	64/95	87/114	70/137	89/123
润滑油 23699	77/94	97/110	92/105	85/102

流体阻力:

TS维持率% / SE维持率%

甲醇	87 / 100	101 / 105	87 / 153	82 / 102
汽油	45 / 96	56 / 95	63 / 134	56 / 117

本发明的进一步目的是提供一较低粘度的物质，以利于加工的材料。聚烯烃树脂组合物如比较例1及2中的组合物，因有高粘度而须用特殊设备及技术来挤压制造电线或电缆。另一方面，如众所周知，聚氯乙烯性阻燃树脂组合物，是易于用普通设备及技术挤压的。

图1所示为实例1，比较例4及5以及一基本聚氯乙烯阻燃树脂组合物PVC，在组合物各自的线挤压温度(实例1及比较例4为摄氏200度，比较例5及PVC为摄氏180度)所测出的粘度及剪切速率。

明显的，实例1的组合物与比较例4及5的组合物相比较，在所有剪切速率下，其粘度至少低1/2，且与PVC相近，因之，可展示出与后者相同的易加工性。

说明书附图

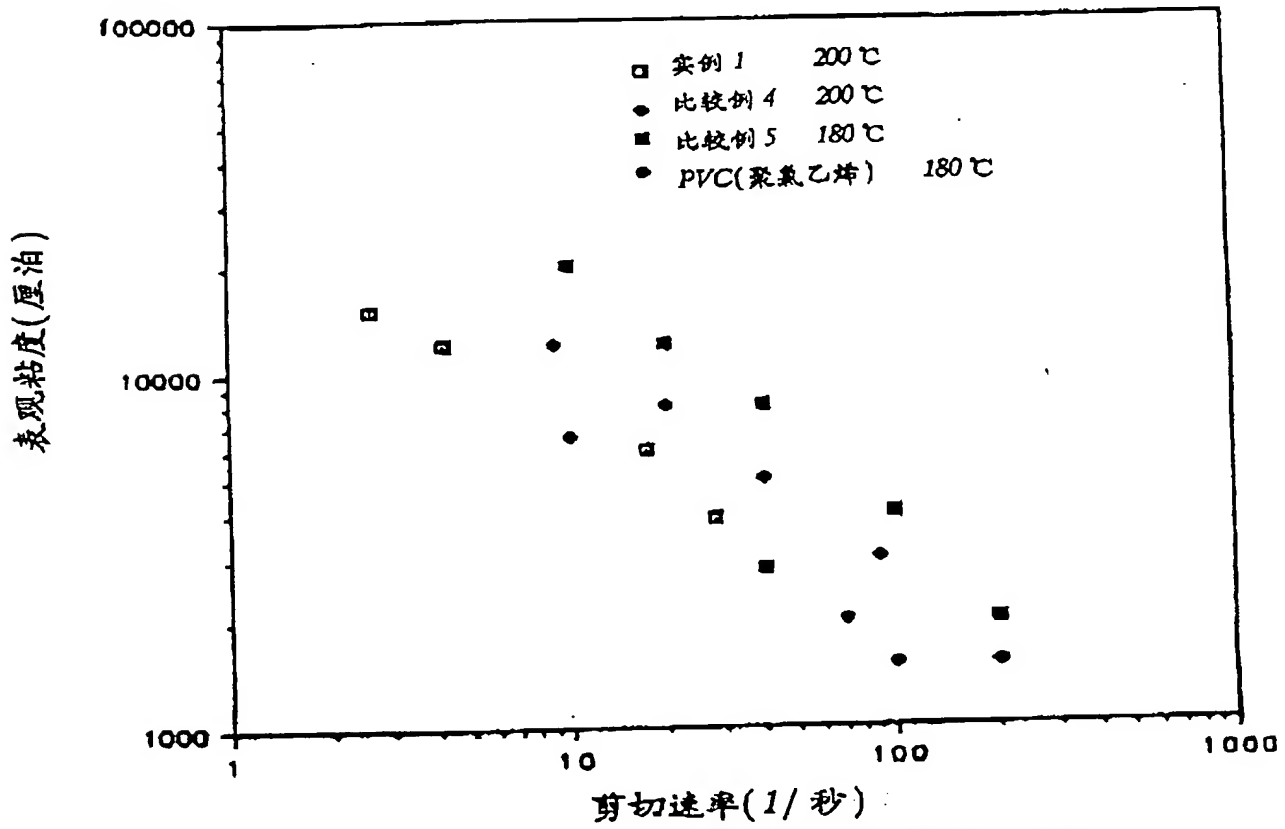


图 1 树脂组合物的粘度对剪切速率的关系